

S4 1 PN='JP 56149481'  
? t4/7/1

4/7/1  
DIALOG(R) File 350:Derwent WPIX  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003445932

WPI Acc No: 1982-02748E/198202

Tackifier compsn. for adhesive film - comprises polyacrylic  
ester-ethylenic monomer copolymer and deliquescent material

Patent Assignee: HITACHI CHEM CO LTD (HITB )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 56149481	A	19811119	JP 8053432	A	19800421	198202 B
JP 89015546	B	19890317				198915

Priority Applications (No Type Date): JP 8053432 A 19800421

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 56149481	A		4		

Abstract (Basic): JP 56149481 A

The compsn. contains (1) 100 pts. wt. tackifier comprising mainly  
the acrylic ester copolymer copolymerised with 1-10 mole % a monomer  
contg. ethylenically unsatd. bond and acid gp. and (2) 0.1-5 wt.%  
deliquescent matter.

The compsn. has excellent stretch forming property and provides  
adhesive film free from delamination. Pref. (2) has satd. aq. soln.  
Pref. vapour press at 20 deg.C of below 50% of the vapour pressure of  
distilled water at 20 deg.C. (2) includes, e.g. CH<sub>3</sub>COOK, CaCl<sub>2</sub>, KF,  
KNO<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>. The acrylic ester copolymer pref. includes ethyl acrylate,  
butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, methyl methacrylate. The acid  
gp.-contg. monomer includes (meth)acrylic acid, maleic acid, crotonic  
acid, 2-acid phosphoxyethyl acrylate. Opt. functional monomer such as  
hydroxyethyl acrylate, acrylamide and vinyl monomer such as vinyl  
acetate, styrene may be used for crosslinking and control of the  
reactivity during prepn. of (1).

Derwent Class: A14; A81; G03

International Patent Class (Additional): C09J-007/02

?

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **60-144303**

(43)Date of publication of application : **30.07.1985**

---

(51)Int.Cl.

C08F 6/24

---

(21)Application number : **58-244630**

(71)Applicant : **DAINIPPON INK & CHEM INC**

(22)Date of filing : **27.12.1983**

(72)Inventor : **SHIRAI NOBUYOSHI  
TAKEDA HIROBUMI  
SHOJI AKIO**

---

## (54) PRODUCTION OF VINYL POLYMER

### (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a polymer low in content of residual unreacted monomer and free of odor originated in monomer, by passing a gas through the polymerization system after suspension-polymerizing a vinyl monomer in the presence of water as a medium.

CONSTITUTION: A vinyl monomer (e.g., styrene monomer, conjugated diene monomer, acrylic monomer or vinyl chloride monomer) is suspension-polymerized in an aqueous medium in a usual manner (wherein common additives such as polymerization initiator, MW modifier, polymerization stabilizer and so on may be used). A gas (e.g., air, nitrogen or argon) is passed through the resulting polymer suspension at a temperature =T<sub>g</sub> of the desired polymer - about 30°C to remove residual unreacted monomer by entrainment on the gas.



## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平8-27450

(43)【公開日】

平成8年(1996)1月30日

## Public Availability

(43)【公開日】

平成8年(1996)1月30日

## Technical

(54)【発明の名称】

粘着付与樹脂組成物

(51)【国際特許分類第6版】

C09J133/08 JDE

JDC

C08L33/08 LJG

【請求項の数】

3

【出願形態】

OL

【全頁数】

7

## Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平6-167182

(22)【出願日】

平成6年(1994)7月19日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 27450

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1996 (1996) January 30 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1996 (1996) January 30 days

(54) [Title of Invention]

ADHESION-PROVIDING POLYOL COMPOSITION

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C09J133/08 JDE

JDC

C08L33/08 LJG

[Number of Claims]

3

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

7

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 6 - 167182

(22) [Application Date]

1994 (1994) July 19 days

## Parties

## Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000003126

【氏名又は名称】

三井東圧化学株式会社

【住所又は居所】

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(71) [Applicant]

[Identification Number]

3,126

[Name]

MITSUI TOATSU CHEMICALS INC. (DB 69-053-6982 )

[Address]

Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Kasumigaseki 3-Chome 2-5

## Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

板垣 誠

【住所又は居所】

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Itagaki sincerity

[Address]

Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Sakae-ku  
Kasama-cho 119 0 Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB  
69-053-6982 )

(72)【発明者】

【氏名】

菊田 佳男

【住所又は居所】

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Kikuta Yoshio

[Address]

Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Sakae-ku  
Kasama-cho 119 0 Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB  
69-053-6982 )

(72)【発明者】

【氏名】

川崎 栄一

【住所又は居所】

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Kawasaki Eiichi

[Address]

Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Sakae-ku  
Kasama-cho 119 0 Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB  
69-053-6982 )

(72)【発明者】

【氏名】

八城 賢一

【住所又は居所】

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Yashiro Kenichi

[Address]

Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Sakae-ku  
Kasama-cho 119 0 Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB  
69-053-6982 )

**Abstract**

(57)【要約】

**【構成】**

メタアクリル酸メチルを 50 重量%以上含有し、アルキル基の炭素数が 1~12 個である(メタ)アクリル酸アルキルエステル及び必要に応じて他のビニル系単量体を共重合してなる数平均分子量が 500~3000、軟化点が 20 deg C~130 deg C である粘着付与樹脂組成物。

**【効果】**

この粘着付与樹脂組成物は、耐候性に優れ、屋外で使用した場合にもその粘着性能が低下することがない。

**Claims****【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

アルキル基の炭素数が 1~12 個である(メタ)アクリル酸アルキルエステル及び必要に応じて他のビニル系単量体を共重合してなる数平均分子量が 500~3000、軟化点が 20 deg C~130 deg C である耐候性に優れた粘着付与樹脂組成物。

**【請求項 2】**

メタアクリル酸メチルが 50 重量%以上であることを特徴とする請求項 1 記載の粘着付与樹脂組成物。

**【請求項 3】**

アルキル基の炭素数が 4~12 個である(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする樹脂組成物 100 重量部及び請求項 1 記載の粘着付与樹脂組成物 2~45 重量部を含有してなることを特徴とする耐候性に優れた感圧接着剤樹脂組成物。

**Specification****【発明の詳細な説明】****【0001】****【産業上の利用分野】**

本発明は、耐候性に優れた粘着付与樹脂組成物及び感圧接着剤樹脂組成物に関する。

**【0002】**

(57) [Abstract]

**[Constitution]**

methyl methacrylate 50 weight % or more is contained, number-average molecular weight where carbon number of the alkyl group 1 - 12 copolymerizes (meth ) acrylic acid alkyl ester and according to need other vinyl monomer which are and becomes 500 - 3000, adhesion-providing polyol composition where the softening point is 20 deg C~130 deg C.

**[Effect(s)]**

When this adhesion-providing polyol composition is superior in antiweathering agent, uses with the outdoors tackiness decreases does not have .

**[Claim(s)]****[Claim 1]**

carbon number of alkyl group 1 - 12 copolymerizing (meth ) acrylic acid alkyl ester and the according to need other vinyl monomer which are, number-average molecular weight which becomes 500 - 3000, the adhesion-providing polyol composition which is superior in antiweathering agent where softening point is 20 deg C~130 deg C.

**[Claim 2]**

methyl methacrylate is 50 weight % or more and adhesion-providing polyol composition which is stated in the Claim 1 which is made feature.

**[Claim 3]**

carbon number of alkyl group 4 - 12 containing adhesion-providing polyol composition 2 - 45 parts by weight which are stated in resin composition 100 parts by weight and Claim 1 which designate the(meth ) acrylic acid alkyl ester which is as main component, pressure-sensitive adhesive resin composition. which is superior in the antiweathering agent which becomes and makes feature

**[Description of the Invention]****[0001]****[Field of Industrial Application]**

this invention regards adhesion-providing polyol composition and pressure-sensitive adhesive resin composition which are superior in antiweathering agent.

**[0002]**

## 【従来の技術】

感圧接着剤は、その使用に際しての簡便性から、感圧性ラベル、感圧性シート、感圧性テープ等の種々の用途に利用されている。

これらに使用される感圧接着剤は、アクリル系もしくは、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体をベースポリマーにして、粘着性能の向上を目的にした粘着付与樹脂を添加しているものが一般的である。

## 【0003】

粘着付与樹脂としては、ビニル芳香族炭化水素系、ロジンエステル系が主に使用されている。

これらの粘着付与樹脂は粘着性能並びに作業性等の特性においても満足 of いくものであるが、耐候性の点で問題がある。

## 【0004】

即ち、これらの粘着付与樹脂を添加した感圧接着剤を使用した場合、時間の経過と共に、粘着性能の低下が発生する。

これは、耐候性が良好であるアクリル系のベースポリマーを使用した場合にも認められ、アクリル系感圧接着剤の特徴である耐候性を損なっている。

この傾向は、特に屋外で使用了場合には顕著である。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

従来の粘着付与樹脂の欠点を解決し、粘着性能が良好で有り、かつ、経時でその性能に変化のない耐候性が良好な粘着付与樹脂を提供することに有る。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意検討し、本発明に到達した。

即ち、本発明は次の〔イ〕～〔ハ〕の通りである。

〔イ〕アルキル基の炭素数が 1~12 個である(メタ)アクリル酸アルキルエステル及び必要に応じて他のビニル系単量体を共重合してなる数平均分子量が 500~3000、軟化点が 20 deg C~130 deg C である耐候性に優れた粘着付与樹脂組成物。

## [Prior Art]

pressure-sensitive adhesive, from simplicity at time of use, is utilized in the pressure sensitivity label, pressure sensitivity sheet, pressure sensitivity tape or other various application.

As for pressure-sensitive adhesive which is used for these, those which add adhesion-providing polyol which designates improvement of tackiness as objective with the acrylic or styrene-isoprene-styrene block copolymer as base polymer, are general.

## [0003]

As adhesion-providing polyol, vinyl aromatic hydrocarbon-based, rosin ester type is used mainly.

These adhesion-providing polyol regarding tackiness and workability or other characteristic are something which it is satisfied, but there is a problem in point of antiweathering agent.

## [0004]

Namely, when pressure-sensitive adhesive which adds these adhesion-providing polyol is used, with passage of time, decrease of tackiness occurs.

This is recognized, when base polymer of acrylic where antiweathering agent is satisfactory is used, impairs antiweathering agent which is a feature of the acrylic pressure-sensitive adhesive.

This tendency, when you use with especially outdoors, is remarkable.

## [0005]

## [Problems to be Solved by the Invention]

deficiency of conventional adhesion-providing polyol is solved, tackiness is satisfactory, at the same time, it is to offer adhesion-providing polyol where antiweathering agent which with the passage of time does not have change in performance is satisfactory.

## [0006]

## [Means to Solve the Problems]

diligent investigation it did this inventor, in order to solve above-mentioned problem, arrived in this invention.

Namely, this invention is following [jp1] - sort of [jp3].

carbon number of [jp1] alkyl group 1 - 12 copolymerizing (meth) acrylic acid alkyl ester and the according to need other vinyl monomer which are, number-average molecular weight which becomes 500 - 3000, the adhesion-providing polyol composition which is superior in antiweathering agent where softening point is 20 deg C~130 deg C.



[ロ]メタアクリル酸メチルが 50 重量%以上であることを特徴とする[イ]記載の粘着付与樹脂組成物。

[ハ]アルキル基の炭素数が4~12個である(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする樹脂組成物 100 重量部及び[イ]記載の粘着付与樹脂組成物 2~45 重量部を含有してなることを特徴とする耐候性に優れた感圧接着剤樹脂組成物。

#### 【0007】

本発明に用いられる粘着付与樹脂の数平均分子量は、通常 500~3000 である。

数平均分子量が 500 未満であると添加した感圧接着剤の凝集力が低下し、3000 を越えると感圧接着剤のタックが低下する。

また、軟化点は 20 deg C~130 deg C である。

軟化点が 20 deg C 未満では、添加した感圧接着剤の凝集力が低下し、130 deg C を越えると添加した感圧接着剤のタックが低下する。

#### 【0008】

次に、本発明の粘着付与樹脂の製法について説明する。

粘着付与樹脂は、アルキル基の炭素数が 4~12 個である(メタ)アクリル酸アルキルエステル及び必要に応じて他のビニル系単量体を、通常、溶媒中で重合開始剤存在下に数平均分子量が 500~3000、軟化点が 20 deg C~130 deg C となるように、溶液重合にて共重合して合成後、脱溶剤して製造される。

#### 【0009】

本発明に用いられる(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸 n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸アミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ラウリル及び(メタ)アクリル酸ペンチル等があげられる。

#### 【0010】

[jp2] methyl methacrylate is 50 weight % or more and adhesion-providing polyol composition which is stated in[jp1] which is made feature.

carbon number of [jp3] alkyl group 4 - 12 containing adhesion-providing polyol composition 2 -45 parts by weight which are stated in resin composition 100 parts by weight and [jp1] which designate the(meth) acrylic acid alkyl ester which is as main component, pressure-sensitive adhesive resin composition. which is superior in the antiweathering agent which becomes and makes feature

#### 【0007】

number-average molecular weight of adhesion-providing polyol which is used for this invention is usually 500 -3000.

When number-average molecular weight is under 500, cohesiveness of pressure-sensitive adhesive which is addeddecreases, when it exceeds 3000, tackiness of pressure-sensitive adhesive decreases.

In addition, softening point is 20 deg C~130 deg C.

softening point decreases under 20 deg C, cohesiveness of pressure-sensitive adhesive which is added, when it exceeds 130 deg C, tackiness of pressure-sensitive adhesive which is added decreases.

#### 【0008】

Next, you explain concerning production method of adhesion-providing polyol of this invention.

As for adhesion-providing polyol, carbon number of alkyl group 4 - 12 in order usually, in solvent for number-average molecular weight 500 - 3000, for softening point to become 20 deg C~130 deg C under polymerization initiator existing, copolymerizing with solution polymerization, aftersynthesizing, solvent removal doing, is produced (meth) acrylic acid alkyl ester and according to need other vinyl monomer which are.

#### 【0009】

methyl (meth) acrylate, ethyl (meth) acrylate, (meth) acrylic acid n- propyl, you can list isopropyl (meth) acrylate n-butyl (meth) acrylate, isobutyl (meth) acrylate, amyl (meth) acrylate, hexyl (meth) acrylate, heptyl (meth) acrylate, octyl (meth) acrylate, isooctyl (meth) acrylate, 2-ethylhexyl (meth) acrylate, decyl (meth) acrylate, lauryl (meth) acrylate and pentyl (meth) acrylate etc as (meth) acrylic acid alkyl ester which is used for this invention.

#### 【0010】

合成する際に、使用される好ましい重合開始剤としては、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノ、 $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル、過酸化アセチル、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ラウリロイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシネオヘキサノエート、過酸化-ジ-*t*-ブチル、アゾジシクロヘキシルカルボニトリル、 $\alpha, \alpha'$ -アゾジイソ酪酸ジメチル、コハク酸過酸化物、ジクメン過酸化物、ジクロル過酸化ベンゾイル等があげられる。

#### [0011]

合成する際に、使用される好ましい溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノ、メチルエチルケトン等があげられる。

#### [0012]

また、本発明の粘着付与樹脂を合成する際に、本発明の特徴を損なわない範囲で、必要に応じてビニル系単量体を共重合成分として用いることができる。

そのようなビニル系単量体としては、アクリル酸、メタアクリル酸、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等があげられる。

#### [0013]

本発明に用いられる粘着付与樹脂は、感圧接着剤ベース樹脂に添加して使用される。

使用形態としては、ベース樹脂の形態により変えることができる。

ベース樹脂が溶剤型である場合には、粘着付与樹脂を溶媒に溶解して使用される。

ホットメルト型である場合には、そのまま配合して使用される。

エマルション型である場合には、粘着付与樹脂を水中にて乳化・分散して使用される。

#### [0014]

感圧接着剤ベースとしては、通常使用される感圧接着剤樹脂を使用して良いが、アルキル基の炭素数が 4~12 個である(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする耐候性が良好なアクリル酸

When synthesizing, dicumyl peroxide, benzoyl peroxide, *t*-butyl peroxy-2-ethyl hexanoate, 1,1-bis(*t*-butyl peroxy)cyclohexane, and azobisisobutyronitrile, acetyl peroxide, *t*-butyl peroxyvalerate, *t*-butyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, *t*-hexyl peroxyvalerate, 2,2'-azobis-(2 and 4-dimethyl valeronitrile), melon Roy Lu peroxide, *t*-butyl peroxy neohexanoate, peroxidation-di-*t*-butyl, azo dicyclohexyl carbonitrile, and the azo diisobutyric acid dimethyl, succinic acid peroxide, di cumene peroxide, dichlor benzoyl peroxide etc it is used as desirable polymerization initiator.

#### [0011]

When synthesizing, you can list ethylacetate, butyl acetate, benzene, toluene, xylene, cyclohexane, methylethyl ketone etc it is used as the desirable solvent.

#### [0012]

In addition, when synthesizing adhesion-providing polyol of this invention, in range which does not impair feature of this invention, you can use according to need vinyl monomer as copolymer component.

As that kind of vinyl monomer, you can list acrylic acid, methacrylic acid, hydroxyethyl (meth) acrylate, (meth) acrylic acid hydroxy propyl, (meth) acrylamide, N-methylol (meth) acrylamide etc.

#### [0013]

adhesion-providing polyol which is used for this invention is used, adding to pressure-sensitive adhesive base resin.

As use shape, it changes with morphological form of base resin it is possible.

When base resin is solvent type, melting adhesion-providing polyol in solvent, it is used.

When it is a hot melt type, combining that way, it is used.

When it is a emulsion type, at underwater emulsifying & dispersing adhesion-providing polyol, it is used.

#### [0014]

As pressure-sensitive adhesive base, it is good using pressure-sensitive adhesive resin which usually is used, but when carbon number of alkyl group 4 - 12 acrylic pressure-sensitive adhesive resin where antiweathering agent

リル系感圧接着剤樹脂をベース樹脂とした場合、本発明の粘着付与樹脂の特徴を損なわず好ましい。

粘着付与樹脂を添加する割合としては、感圧接着剤ベース 100 重量部に対して 2~45 重量部、好ましくは 5~20 重量部である。

粘着付与樹脂の添加量が 2 重量部未満では、粘着性能の向上が僅かで添加効果が小さい。

また、45 重量部を越えると、感圧接着剤のタックが大幅に低下し、実用性能が低下する。

【0015】

【実施例】

以下に実施例に基づき具体的に本発明の説明をするが、これらの記載が何等本発明を特に制約するものではない。

なお、各実施例および比較例で調整された組成物の評価は次の様に行われた。

また、実施例中記載の %、部とはそれぞれ重量 %、重量部を意味する。

【0016】

(熱軟化点測定)熱軟化点を JIS K-2531 に記載の環球法で測定した。

【0017】

(数平均分子量)日本分光社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりテトラヒドロフラン溶媒を使用して測定された。

ポリスチレン換算数平均分子量である。

【0018】

(感圧性接着シートの作成)本発明の粘着付与樹脂を添加した感圧接着剤組成物、もしくは添加しない感圧接着剤樹脂組成物を厚さ 25  $\mu$ m のポリエチレンテレフタレートフィルムに、感圧接着剤組成物の厚みが 40  $\mu$ m となるように塗工し、感圧接着シートを得た。

この感圧性接着シートを用い、下記の方法で感圧接着剤の性能を評価した。

which designates (meth ) acrylic acid alkyl ester which is as main component is satisfactory is designated as base resin, it does not impair feature of adhesion-providing polyol of this invention and is desirable.

As ratio which adds adhesion-providing polyol, they are 2 - 45 parts by weight, preferably 5~20 parts by weight vis-a-vis the pressure-sensitive adhesive base 100 parts by weight.

addition quantity of adhesion-providing polyol under 2 parts by weight, improvement of tackiness being little, addition effect is small.

In addition, when it exceeds 45 parts by weight, tackiness of pressure-sensitive adhesive decreases greatly, practical performance decreases.

【0015】

[Working Example(s)]

You explain this invention concretely below on basis of Working Example, but these statements are not something which such as what this invention the especially constraint is done.

Furthermore, appraisal of composition which was adjusted with each Working Example and Comparative Example was done following way.

In addition, stated %, section weight %, parts by weight is meant respectively in Working Example.

【0016】

It measured with ball method which states (heat softening point measurement) heat softening point in JIS K-25 31 .

【0017】

Using tetrahydrofuran solvent with (number-average molecular weight ) Jasco Corp. (DB 69-115-0700 ) supplied gel permeation chromatography (GPC ), it was measured.

It is a number average molecular weight based on polystyrene.

【0018】

pressure-sensitive adhesive composition which adds adhesion-providing polyol of (Compilation of pressure-sensitive adhesive sheet ) this invention, or the pressure-sensitive adhesive resin composition which is not added were painted in order in polyethylene terephthalate film of the thickness 25  $\mu$ m, for thickness of pressure-sensitive adhesive composition to become 40  $\mu$ m, pressure-sensitive adhesion seat was acquired.

Making use of this pressure-sensitive adhesive sheet, performance of pressure-sensitive adhesive was appraised

圧接着剤の性能を評価した。

【0019】

(180 度剥離強度)感圧性接着シートを、JIS Z 0237 に準じ、ステンレススチール板を被着体とし、180 度剥離強度を測定した。

剥離速度は 300mm/分とした。

(ボールタック)初期粘着力をボールタックにて測定した。

J.Dow 法に準じ、測定角度 30 度、測定温度 20 deg C で測定した。

【0020】

(保持力)感圧性接着シートを接着面積が 25mm × 25mm となるようにステンレススチール板に貼り付け、JIS Z 0237 に準じ、40 deg C の恒温室中で 1Kg の荷重(錘)を掛け、錘が落下するまでの時間を測定した。

【0021】

(耐候性)感圧接着シートをフェードメーターで 200hr 照射した後、180 度剥離強度を測定し、この値と初期強度との比率(%)で表わした。

比率(%)=200hr 照射後の剥離強度/初期剥離強度

【0022】

[製造例 1]溶媒としてキシレン 500 部中で、メタアクリル酸メチル 75 部、アクリル酸 n-ブチル 22 部、アクリル酸 3 部、重合開始剤として t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト 10 部を添加し、反応温度 135 deg C で 10 時間重合後、脱溶剤し粘着付与樹脂組成物(A-1)を得た。

この粘着付与樹脂組成物(A-1)の数平均分子量は約 3000、熱軟化温度は約 110 deg C であった。

【0023】

[製造例 2]溶媒としてキシレン 400 部、酢酸ブチル 300 部中で、メタアクリル酸メチル 45 部、n-ブチルアクリレート 25 部、アクリル酸エチル 15 部、酢酸ブチル 15 部、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド 10 部を添加し、反応温度 125 deg C で 10 時間重合後、脱溶剤し粘着付与樹脂組成物(A-2)を得た。

withbelow-mentioned method.

【0019】

(180 -degree peeling strength) pressure-sensitive adhesive sheet, according to JIS Z 0237, stainless steel sheet was designated as the article being attached, 180 -degree peeling strength was measured.

peeling rate made 300 mm/min.

(ball tackiness ) initial tackiness was measured with ball tackiness .

According to J. Dow method, it measured with measurement angle 3 0 degrees、 measurement temperature 20 deg C.

【0020】

(gripping force ) pressure-sensitive adhesive sheet in order for adhesion area to become 25 mm X 25 mm, is stuck to stainless steel sheet, load (spindle ) of 1 Kg is applied in constant temperature chamber of 40 deg C until according to JIS Z 0237, spindle falls, time was measured.

【0021】

(antiweathering agent ) pressure-sensitive adhesion seat 200 hr after irradiating with fade meter, 180-degree peeling it measured strength displayed with ratio (%) of this valueand initial stage intensity.

ratio (%) peel strength/initial stage peel strength after = 200 hr irradiating

【0022】

As [Production Example 1 ] solvent in xylene 50 0 part, it added t-butyl peroxy -2- ethyl hexa no A jp7 10 part as methyl methacrylate 7 5 part、 n-butyl acrylate 2 2 part、 acrylic acid 3 part、 polymerization initiator 10 hours polymerization later, solvent removal did with reaction temperature 135 deg C andacquired adhesion-providing polyol composition (A-1 ).

As for number-average molecular weight of this adhesion-providing polyol composition (A-1 ) approximately 3000, asfor heat softening temperature they were approximately 110 deg C.

【0023】

As [Production Example 2 ] solvent in xylene 40 0 part、 butyl acetate 30 0 part, it added benzoyl peroxide jp7 10 part as methyl methacrylate 4 5 part、 n- butyl acrylate 2 5 part、 ethyl acrylate 1 5 part、 butyl acetate 1 5 part、 polymerization initiator 10 hours polymerization later, solvent removal did with reaction temperature 125 deg C and acquired the adhesion-providing polyol composition (A-2 ).

この粘着付与樹脂組成物(A-2)の数平均分子量は約 2000、熱軟化温度は約 75 deg C であった。

## [0024]

[製造例 3] 溶媒としてキシレン 600 部中で、メタアクリル酸メチル 85 部、アクリル酸メチル 14 部、連鎖移動剤として n-ドデシルメルカプタンを 1 部、重合開始剤として t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト 10 部を添加し、反応温度 135 deg C で 10 時間重合後、脱溶剤し粘着付与樹脂組成物(A-3)を得た。

この粘着付与樹脂組成物(A-3)の数平均分子量は約 1000、熱軟化温度は約 80 deg C であった。

## [0025]

[製造例 4] 溶媒としてトルエン 20 部に、製造例 2 で得た粘着付与樹脂組成物(A-2)100 部を溶解した溶液を 90 deg C に保ちつつ、攪拌下に分散剤としてポリオキシエチレン(平均重合度 10)ノニルフェニルエーテル硫酸半エステルのナトリウム塩 4 部を加えたイオン交換水 400 部を 1 時間で加え、冷却し、水中に粘着付与樹脂組成物が分散した溶液を得た。

## [0026]

[製造例 5] 溶媒としてトルエン 82 部、酢酸エチル 24 部の混合溶媒中で、アクリル酸-2-エチルヘキシル 70 部、アクリル酸エチル 12 部、酢酸ビニル 13 部、アクリル酸 3 部、アクリル酸ヒドロキシエチル 2 部、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド 0.2 部を添加し、反応温度 76 deg C で 10 時間重合して、感圧接着剤樹脂組成物(B-1)を得た。

この感圧接着剤樹脂組成物(B-1)の数平均分子量は約 40000、ガラス転移温度は-55 deg C であった。

## [0027]

[製造例 6] 蒸留水 100 部を 70 deg C に昇温した後、重合開始剤として過硫酸カリウム 1.0 部を添加し、次にアクリル酸-2-エチルヘキシル 43 部、アクリル酸 n-ブチル 35 部、アクリル酸メチル 10 部、アクリル酸 2 部からなる単量体混合物を、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 1.0 部、蒸留水 65 部に乳化分散させた単量体乳化物を 4 時間で連続的に添加し、感圧接着剤樹脂組成物

As for number-average molecular weight of this adhesion-providing polyol composition (A-2) approximately 2000, as for heat softening temperature they were approximately 75 deg C.

## [0024]

As [Production Example 3] solvent in xylene 600 part, it added t-butyl peroxy -2- ethyl hexanoate 10 part with the n- dodecyl mercaptan as 1 part, polymerization initiator as methyl methacrylate 85 part, methyl acrylate 14 part, chain transfer agent 10 hours polymerization later, solvent removal did with reaction temperature 135 deg C and acquired adhesion-providing polyol composition (A-3).

As for number-average molecular weight of this adhesion-providing polyol composition (A-3) approximately 1000, as for heat softening temperature they were approximately 80 deg C.

## [0025]

While in toluene 20 part, adhesion-providing polyol composition which is acquired with the Production Example 2 (A-2) maintaining solution which melts 100 parts at 90 deg C as [Production Example 4] solvent, under agitating it added deionized water 400 part which adds sodium salt 4 part of polyoxyethylene (average degree of polymerization 10) nonyl phenyl ether sulfuric acid half ester as dispersant with 1 hour, cooled, it acquired solution which adhesion-providing polyol composition disperses to underwater.

## [0026]

As [Production Example 5] solvent in mixed solvent of toluene 82 part, ethylacetate 24 part, it added benzoyl peroxide 0.2 part as the acrylic acid -2- ethylhexyl 70 part, ethyl acrylate 12 part, vinyl acetate 13 part, acrylic acid 3 part, hydroxyethyl acrylate 2 part, polymerization initiator 10 hours polymerized with reaction temperature 76 deg C, acquired pressure-sensitive adhesive resin composition (B-1).

As for number-average molecular weight of this pressure-sensitive adhesive resin composition (B-1) approximately 40000, as for the glass transition temperature - they were 55 deg C.

## [0027]

potassium persulfate 1.0 part was added temperature rise after doing, [Production Example 6] distilled water 100 parts as polymerization initiator in 70 deg C, monomer blend which consists of acrylic acid -2- ethylhexyl 43 part, n-butyl acrylate 35 part, methyl acrylate 10 part, acrylic acid 2 part next, in sodium dodecyl benzene sulfonate 1.0 part, distilled water 65 part monomer emulsion which emulsification is done was added to continuous with 4

(B-2)を得た。

この感圧接着剤樹脂組成物(B-2)のガラス転移温度は-50 deg C であった。

[0028]

[製造例 7] 溶媒として、トルエン 50 部中で、アクリル酸 n-ブチル 90 部、メタクリロイル基を末端に有するポリスチレン(商品名 CHEMLINK 4500、分子量 13000、SARTOMER 社製)9 部、m-イソプロペニル- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジルイソシアネート(ACC 社製)1.0 部、重合開始剤として t-ヘキシルパーオキシピバレート 0.2 部を添加し、反応温度 10 deg C で5時間重合した後、脱トルエンすることにより高分子量重合体を得た。

この高分子量重合体の数平均分子量は約 24000、ガラス転移温度は約-53 deg C であった。

[0029]

また、溶媒として、酢酸エチル 100 部中で、アクリル酸 n-ブチル 40 部、メタアクリル酸メチル 50 部、m-イソプロペニル- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジルイソシアネート 10 部、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド 5 部を添加し、反応温度 100 deg C で5時間重合した後、脱溶剤することにより低分子量重合体を得た。

この低分子量重合体の数平均分子量は約 5000、ガラス転移温度は約-5 deg C であった。

[0030]

この高分子量重合体 80 部と低分子量重合体 20 部を混合し、アクリル酸ヒドロキシエチル 1.6 部を加え、90 deg C で8時間反応させた後、紫外線重合開始剤イルガキュア 651 を5部、老化防止剤としてヒンダードフェノール系であるイルガノックス 1010(チバガイギー社製)を0.1 部を加え、紫外線硬化型ホットメルト感圧接着剤組成物(B-3)を得た。

[0031]

[参考例 1] 製造例 5 で得た感圧接着剤組成物(B-1)100 部に対し、ポリウレタン系硬化剤(品名 496C、三井東圧化学株式会社製)を1.0 部添加・攪拌し、この組成物を塗工後、50 deg C で72時間、養生後、物性の評価を行った。

hours, pressure-sensitive adhesive resin composition (B-2) was acquired.

glass transition temperature of this pressure-sensitive adhesive resin composition (B-2) - was 50 deg C.

[0028]

As [Production Example 7] solvent, in toluene 50 part, t-hexyl peroxyvalate 0.2 part was added polystyrene which possesses n-butyl acrylate 90 part, methacryloyl group in terminal (tradename CHEMLINK 4500, molecular weight 13000, Sartomer supplied) 9 part, m-isopropenyl- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dimethyl benzyl isocyanate (ACC supplied) as 1.0 part, polymerization initiator, high molecular weight polymer was acquired 5 hours after polymerizing, by deviation from toluene doing with reaction temperature 10 deg C.

As for number-average molecular weight of this high molecular weight polymer approximately 24000, as for glass transition temperature they were approximately - 53 deg C.

[0029]

In addition, as solvent, in ethylacetate 100 parts, benzoyl peroxide 5 part was added the n-butyl acrylate 40 part, methyl methacrylate 50 part, m-isopropenyl- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dimethyl benzyl isocyanate 10 part, polymerization initiator, 5 hours after polymerizing, low-molecular-weight polymer was acquired by solvent removal doing with reaction temperature 100 deg C.

As for number-average molecular weight of this low-molecular-weight polymer approximately 5000, as for glass transition temperature they were approximately - 5 deg C.

[0030]

This high molecular weight polymer 80 parts and low-molecular-weight polymer 20 part were mixed, including hydroxyethyl acrylate 1.6 part, is a hindered phenol type 8-hour after reacting, with ultraviolet light polymerization initiator Irgacure 651 as 5 part, antioxidant ultraviolet curing type hot melt pressure-sensitive adhesive composition(B-3) was acquired with 90 deg C Irganox 1010 (Ciba-Geigy make) which including 0.1 part.

[0031]

1.0 part it added & agitated polyurethane type curing agent (tradename 496C, Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982) make) pressure-sensitive adhesive composition which is acquired with [Reference Example 1] Production Example 5 (B-1) vis-a-vis 100 parts, this composition after painting, 72 hours, recuperation later, appraised property with 50 deg C.

その評価結果を表-1 に示す。

【0032】

[参考例 2]製造 6 で得た感圧接着剤組成物 (B-2)を塗工し、評価を行った。

その評価結果を表-1 に示す。

【0033】

[参考例 3]製造 7 で得た感圧接着剤組成物 (B-3)を塗工し、紫外線を 800mJ/cm<sup>2</sup> を照射した後、評価を行った。

その評価結果を表-1 に示す。

【0034】

【表 1】

表-1

ベース樹脂	参考例 1	参考例 2	参考例 3
B-1	100		
B-2		100	
B-3			100
180度剥離強度 (g/25mm)	1230	1120	1090
ボールタック	20	16	15
保持力	24hr NC	24hr NC	24hr NC
耐候性 (%)	86	88	85

【0035】

実施例 1

製造例 5 で得た感圧接着剤樹脂組成物 (B-1)100 部に対し、製造例 1 で得た粘着付与樹脂(A-1)10 部を加え混合し、さらにポリウレタン系硬化剤(品名 496C、三井東圧化学株式会社

evaluation result is shown in Table 1.

[0032]

It painted pressure-sensitive adhesive composition (B-2 ) which is acquired with [Reference Example 2 ]production 6, appraised.

evaluation result is shown in Table 1.

[0033]

It painted pressure-sensitive adhesive composition (B-3 ) which is acquired with [Reference Example 3 ]production 7, ultraviolet light after irradiating 800 mJ/cm<sup>2</sup>, it appraised.

evaluation result is shown in Table 1.

[0034]

[Table 1]

[0035]

Working Example 1

It mixed adhesion-providing polyol which is acquired with Production Example 1 pressure-sensitive adhesive resin composition which isacquired with Production Example 5 (B-1 ) vis-a-vis 100 parts, (A-1 ) including 10

製)を0.9部添加・攪拌し、この組成物を塗工後、50 deg Cで72時間、養生後、物性の評価を行った。

その評価結果を表-2に示す。

【0036】

#### 実施例 2

製造例 5 で得た感圧接着剤樹脂組成物(B-1)100部に、製造例 2 で得た粘着付与樹脂(A-2)5部を加え混合し、さらにポリウレタン系硬化剤(品名 496C、三井東圧化学株式会社製)を0.9部添加・攪拌し、この組成物を塗工後、50 deg Cで72時間、養生後、物性の評価を行った。

その評価結果を表-2に示す。

【0037】

#### 実施例 3

製造例 5 で得た感圧接着剤樹脂組成物(B-1)100部に、製造例 3 で得た粘着付与樹脂(A-3)25部を加え混合し、さらにポリウレタン系硬化剤(品名 496C、三井東圧化学株式会社製)を0.9部添加・攪拌し、この組成物を塗工後、50 deg Cで72時間、養生後、物性の評価を行った。

その評価結果を表-2に示す。

【0038】

#### 実施例 4

製造例 7 で得た感圧接着剤樹脂組成物(B-3)100部に、製造例 1 で得た粘着付与樹脂(A-1)10部を加え混合し、目的物を得た。

これを塗工し、紫外線を 800mJ/cm<sup>2</sup> を照射した後、評価を行った。

その評価結果を表-2に示す。

【0039】

#### 実施例 5

製造例 6 で得た感圧接着剤樹脂組成物(B-2)100部に、製造例 4 で得た水中に分散した粘着付与樹脂(A-2)10部を加え混合し、目的物を得た。

part,furthermore 0.9 part it added & agitated polyurethane type curing agent (tradename 496C、 Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982 ) make), this composition after painting, 72 hours、 recuperation later, appraised property with 50 deg C.

evaluation result is shown in Table 2.

【0036】

#### Working Example 2

It mixed adhesion-providing polyol which is acquired with Production Example 2 pressure-sensitive adhesive resin composition which is acquired with Production Example 5 (B-1 ) vis-a-vis 100 parts, (A-2 ) including 5 part,furthermore 0.9 part it added & agitated polyurethane type curing agent (tradename 496C、 Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982 ) make), this composition after painting, 72 hours、 recuperation later, appraised property with 50 deg C.

evaluation result is shown in Table 2.

【0037】

#### Working Example 3

pressure-sensitive adhesive resin composition which is acquired with Production Example 5 (B-1 ) it mixed to 100 parts,adhesion-providing polyol which is acquired with Production Example 3 (A-3 ) including 25 part,furthermore 0.9 part it added & agitated polyurethane type curing agent (tradename 496C、 Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982 ) make), this composition after painting, 72 hours、 recuperation later, appraised property with 50 deg C.

evaluation result is shown in Table 2.

【0038】

#### Working Example 4

pressure-sensitive adhesive resin composition which is acquired with Production Example 7 (B-3 ) it mixed to 100 parts,adhesion-providing polyol which is acquired with Production Example 1 (A-1 ) including 10 part,acquired object compound.

It painted this, ultraviolet light after irradiating 800 mJ/cm<sup>2</sup>, it appraised.

evaluation result is shown in Table 2.

【0039】

#### Working Example 5

pressure-sensitive adhesive resin composition which is acquired with Production Example 6 (B-2 ) it mixed to 100 parts,adhesion-providing polyol which is dispersed to underwater where it acquires with Production Example 4 (A-2 ) including 10 part, acquired object compound.



これを塗工し評価を行った。  
その評価結果を表-2 に示す。

【0040】

【表 2】

表-2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
B-1	100	100	100		
B-2					100
B-3				100	
A-1	10			10	
A-2		5			10
A-3			25		
180度 剥離強度 (g/25mm)	1530	1360	1720	1340	1390
ボールタック	17	15	13	13	14
保 持 力	24hrNC	24hrNC	24hrNC	24hrNC	24hrNC
耐候性 (%)	88	83	82	81	84

【0041】

## 比較例 1

製造例 6 で得た感圧接着剤樹脂組成物 (B-1)100 部に、テルペンフェノール系である粘着付与樹脂 YS-ポリスター100(ヤスハラケミカル社製)を 10 部を加え混合し、さらにポリウレタン系硬化剤(品名 496C、三井東圧化学株式会社製)を 0.9 部添加・攪拌し、この組成物を塗工後、50 deg C で 72 時間、養生後、物性の評価を行った。

(A-2 ) including 10 part, acquired object compound.

It painted this and appraised.

evaluation result is shown in Table 2.

[0040]

[Table 2]

[0041]

## Comparative Example 1

pressure-sensitive adhesive resin composition which is acquired with Production Example 6 (B-1 ) it mixed adhesion-providing polyol YS-Polystar 100 (Yasuhara Chemical Co. Ltd. (DB 69-055-7327 ) supplied )which is a terpene phenol type to 100 parts, including 10 part, furthermore 0.9 part it added & agitated polyurethane type curing agent (tradename 496C、 Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982 ) make), this composition after

行った。

その評価結果を表-3 に示す。

【0042】

比較例 2

製造例 6 で得た感圧接着剤樹脂組成物 (B-1)100 部に、ロジン系の粘着付与樹脂スーパーエステル 100(荒川化学工業社製)を 10 部を加え混合し、さらにポリウレタン系硬化剤(品名 496C、三井東圧化学株式会社製)を 0.9 部添加・攪拌し、この組成物を塗工後、50 deg Cで72 時間、養生後、物性の評価を行った。

その評価結果を表-3 に示す。

【0043】

比較例 3

製造例 6 で得た感圧接着剤樹脂組成物 (B-1)100 部に、石油樹脂系の粘着付与樹脂 FTR-6100(三井石油化学工業社製)を 10 部を加え混合し、さらにポリウレタン系硬化剤(品名 496C、三井東圧化学株式会社製)を 0.9 部添加・攪拌し、この組成物を塗工後、50 deg Cで72 時間、養生後、物性の評価を行った。

その評価結果を表-3 に示す。

【0044】

【表 3】

painting, 72 hours、recuperation later, appraised property with 50 deg C.

evaluation result is shown in Table 3.

[0042]

Comparative Example 2

pressure-sensitive adhesive resin composition which is acquired with Production Example 6 (B-1 ) it mixed adhesion-providing polyol super ester100 (Arakawa Chemical Industries Ltd. (DB 69-057-3977 ) supplied ) of rosin type to 100 parts, including 10 part, furthermore 0.9 part it added & agitated polyurethane type curing agent (tradename 496C、Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982 ) make), this composition after painting, 72 hours、recuperation later, appraised property with 50 deg C.

evaluation result is shown in Table 3.

[0043]

Comparative Example 3

pressure-sensitive adhesive resin composition which is acquired with Production Example 6 (B-1 ) it mixed adhesion-providing polyol FTR-6100 (Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037 ) supplied ) of petroleum resin type to 100 parts, including 10 part, furthermore 0.9 part it added & agitated polyurethane type curing agent (tradename 496C、Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982 ) make), this composition after painting, 72 hours、recuperation later, appraised property with 50 deg C.

evaluation result is shown in Table 3.

[0044]

[Table 3]

表-3

ベース樹脂	参考例 1	参考例 2	参考例 3
B-1	100	100	100
YS-100	10		
λ-η'-エタレン		10	
PTR-100			10
180度剥離強度 (g/25mm)	1530	1630	1590
ボールタック	18	17	18
保持力	24hr NC	24hr NC	24hr NC
耐候性 (%)	18	12	16

【0045】

## 【発明の効果】

本発明の粘着付与樹脂組成物は、上記の評価結果より明らかな様に、感圧接着剤に適量添加することにより、剥離強度の向上が認められ、従来の粘着付与樹脂の欠点である経時での剥離強度の低下が発生せず、耐候性に優れている為、長期間使用される感圧接着(粘着)テープ、シート、ラベル分野等で有効に使用することができる。

[0045]

## [Effects of the Invention]

As for adhesion-providing polyol composition of this invention, in order to be clearer than above-mentioned evaluation result, it can recognize improvement of the peel strength by suitable amount adding in pressure-sensitive adhesive, decrease of peel strength with the passage of time which is a deficiency of conventional adhesion-providing polyol cannot occur, because it is superior in antiweathering agent, can use effectively with pressure-sensitive adhesion (sticking) tape, sheet, label field etc which long term use is done.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**